Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf di-ortho-substituierte Phenole und über verwandte Reaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Boedeker
aus Höchst am Main.

Marburg 1928.

Druck der Göttinger Handelsdruckerei in Göttingen.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 12. Februar 1928.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Februar 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Dem Andenken meiner lieben Eltern
und meinen lieben Geschwistern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0111

Während sich die Hydroxylgruppe aliphatischer Alkohole mit Hilfe von Phosphorpentachlorid oder verwandten Reagentien meist leicht durch Chlor ersetzen läßt, beobachtet man bei der Phenolgruppe sehr häufig ein abweichendes Verhalten. In vielen Fällen findet sich das Zentralatom der angewandten anorganischen Säurechloride im Reaktionsprodukt; bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol entsteht z. B. die Verbindung $C_6H_5OPCl_2$. Dementsprechend dürfte Phenol von Phosphorpentachlorid zunächst zu Phenoxyl-phosphortetrachlorid, $C_6H_5OPCl_4$, umgewandelt werden. Diese Vermutung haben schon Richard Anschütz und W. O. Emery[1]) ausgesprochen, nachdem es ihnen gelungen war, die letztgenannte Verbindung aus Phenoxyl-phosphor-dichlorid durch Addition von Chlor darzustellen. Der Versuch, das Phenoxyl-phosphor-tetrachlorid als erstes Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol zu fassen, blieb jedoch ohne Erfolg, da sich hier Nebenreaktionen störend bemerkbar machen[2]). Trägt dagegen der aromatische Kern in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl eine Carboxyphenylgruppe, so läßt sich in der Tat das zu erwartende Derivat des Phenoxyl-phosphor-tetrachlorids erhalten, wie Michaelis und Kerkhof[3]) gezeigt haben:

A. $C_6H_5O_2C\,(1)\cdot C_6H_4\,(2)\cdot OH + PCl_5 =$
$C_6H_5O_2C\,(1)\cdot C_6H_4\,(2)\cdot OPCl_4 + HCl.$

Verwendet man statt Salol die freie Salicylsäure, so bleibt die Reaktion nicht bei der ersten Phase stehen; daß dennoch auch hier die Umsetzung über diese Phase hinwegführt, ist nach Ludwig Anschütz[4]) besonders deshalb wahrscheinlich, weil aus Antimonpentachlorid und Salicylsäure die Verbindung $HO_2C\,(1)\cdot C_6H_4\,(2)\cdot OSbCl_4$ erhalten werden kann. Diese Feststellung ist A. Rosenheim und W. Loewenstamm[5]) zu verdanken.

[1]) A. **239**, 313 (1887).
[2]) R. Anschütz und W. O. Emery, A. **253**, 109 (1889).
[3]) B. **31**, 2172 (1898).
[4]) A. **439**, 269f. (1924); **454**, 84 (1927).
[5]) B. **35**, 1123 (1902).

Ohne sich allzusehr auf spekulatives Gebiet zu begeben, kann man es nach dem Gesagten als sehr wahrscheinlich bezeichnen, daß die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf hydroxylhaltige organische Verbindungen sich in der Regel nach folgendem Schema vollzieht:

B. $R.OH$[6]) $+ PCl_5 = R.OPCl_4 + HCl$

C. $R.OPCl_4 = R.Cl + POCl_3$.

Hiermit sind jedoch die Möglichkeiten noch nicht erschöpft; denn sowohl die Verbindung $ROPCl_4$ sowie das nach Gleichung C entstandene Phosphoroxychlorid können mit noch nicht umgesetzter Ausgangssubstanz ($R \cdot OH$) weiter reagieren. Besonders der letztere Fall tritt häufig in der aromatischen Reihe auf; es können sich dann folgende drei Umsetzungsphasen abspielen:

D. $Ar.OH$[7]) $+ POCl_3 = ArO.POCl_2 + HCl$

E. $Ar.OH + ArO.POCl_2 = (ArO)_2 \cdot POCl + HCl$

F. $Ar.OH + (ArO)_2 \cdot POCl = (ArO)_3 \cdot PO + HCl$.

Daß etwa im Phenol vorhandene Substituenten zu weiteren Komplikationen führen können, ist bereits für die Salicylsäure angeführt worden. Hier verläuft die Reaktion nach Ludwig Anschütz[8]) im Sinne folgender Gleichungen:

G. $C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OPCl_4\end{cases} + HCl$

H. $C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OPCl_4\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}(1)\ COCl\\(2)\ OPOCl_2\end{cases} + HCl.$

Noch merkwürdiger verhalten sich gegenüber Phosphorpentachlorid Phenolcarbonsäuren mit eingeklemmter[9]) Phenolgruppe. Wie Richard Anschütz und Mitarbeiter[10]) gezeigt haben, bleibt

[6]) R bedeutet in dieser Arbeit stets einen organischen Rest.
[7]) Ar bedeutet in dieser Arbeit stets einen aromatischen Rest.
[8]) a. a. O.
[9]) Vgl. Habilitationsschrift von Ludwig Anschütz: „Über aromatische Abkömmlinge der Phosphorsäure und der hypothetischen Orthophosphorsäure $P(OH)_5$, insbesondere Verbindungen mit phosphorhaltigen Heterocyclen", Marburg 1927, S. 19 sowie S. 20 Anm. 4.
[10]) Vgl. hierzu: A. **454**, 82, Anm. 2 (1927).

dann die kernständige Hydroxylgruppe unangegriffen und die Reaktion führt zu freien Phenolcarbonsäure-chloriden:

$$\text{J.}\quad \mathrm{Ar}\begin{cases}(1)\ \mathrm{COOH}\\(2)\ \mathrm{OH}\\(3)\ \mathrm{X}\end{cases} + \mathrm{PCl_5} = \mathrm{Ar}\begin{cases}(1)\ \mathrm{COCl}\\(2)\ \mathrm{OH}\\(3)\ \mathrm{X}\end{cases} + \mathrm{POCl_3} + \mathrm{HCl}.$$

Auf die Natur des zweiten o-Substituenten (X), der offenbar eine Schutzwirkung auf die benachbarte Hydroxylgruppe ausübt, scheint es hierbei nicht allzusehr anzukommen. Auch der Carboxylgruppe muß eine derartige Schutzwirkung zuerkannt werden. Doch ist die Lage hier insofern weniger einfach, als diese Gruppe selbst sich mit Phosphorpentachlorid umzusetzen vermag[11]).

In der vorliegenden Arbeit stellte ich mir die Aufgabe, in das Wesen der besprochenen Schutzwirkung tiefer einzudringen. Das geeignetste Versuchsmaterial für diesen Zweck schienen di-ortho-substituierte Phenole zu sein, bei denen die flankierenden Substituenten von den angewandten Reagentien (in der Regel Phosphorpentachlorid) nicht angegriffen werden konnten. Es stand nämlich zu hoffen, auf Grund der hierbei gesammelten Erfahrungen einen Einblick auch in solche Fälle zu gewinnen, bei denen schützende Gruppen selbst in Reaktion treten, wie dies bei o-Oxy-benzoesäuren der Fall ist, die einen zweiten Substituenten in o-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe tragen. Auch die für die Beurteilung dieser Verhältnisse wichtige Frage wurde experimentell untersucht, ob Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure wirklich in der Weise einwirkt, wie dies Ludwig Anschütz angenommen hat (s. die Gleichungen G und H).

Im Anschluß an diese Versuche wandte ich mich endlich einer Reaktion zu, die mit den bisher besprochenen Problemen in etwas loserem Zusammenhang steht.

Den Chloriden des Phosphors ist das Thionylchlorid in seiner Wirkung in vieler Hinsicht ähnlich; in einigen Punkten unterscheidet es sich jedoch von ihnen in charakteristischer Weise. Während die Umsetzung von Thionylchlorid mit Phenolen und

[11]) Vgl. Ludwig Anschütz, A. **454**, 85 (1927).

verwandten Verbindungen genauer erforscht ist, schienen die Versuche von Michaelis und anderen Autoren über die Einwirkung dieses Reagenses auf Amine noch ergänzungsbedürftig. Besonders interessierte in dieser Beziehung die Anthranilsäure; denn Emil Uhlfelder[12]) hat festgestellt, daß diese Säure mit Phosphorpentachlorid in ähnlicher Weise reagiert wie die Salicylsäure. Es fragte sich nun, ob sich diese beiden Säuren auch gegenüber Thionylchlorid gleichartig verhalten. Aus später darzulegenden Gründen verwandte man zu diesen Versuchen statt der freien Anthranilsäure deren Metallsalze. Zum Abschluß dieser Arbeit unterwarf man schließlich auch die Salze der m-Amido-benzoesäure und der p-Amido-benzoesäure einer Prüfung auf ihr Verhalten gegenüber Thionylchlorid.

Wie sich aus obigen Ausführungen ergibt, zerfällt die vorliegende Arbeit in folgende 3 Unterabschnitte:

I. Di-ortho-substituierte Phenole und Phosphorpentachlorid,
II. Salicylsäure und Phosphorpentachlorid,
III. Salze der Amidobenzoesäuren und Thionylchlorid.

Die bei meinen Versuchen erzielten Ergebnisse sollen nun im einzelnen besprochen werden:

I. Di-ortho-substituierte Phenole und Phosphorpentachlorid.

Die von mir untersuchten Schutzwirkungen gehören in das Gebiet der Reaktionshemmungen, die man auf „sterische Hinderung" zurückzuführen pflegt. Ludwig Anschütz[13]) hat vorgeschlagen, die durch den Einfluß von ortho-Substituenten gekennzeichnete Gruppe von Hemmungserscheinungen als durch das „Gesetz des ortho-Schutzes" bedingt zusammenzufassen.

Um die Gesichtspunkte darlegen zu können, unter denen die nachstehenden Versuche angestellt wurden, scheint es notwendig, kurz die theoretischen Anschauungen zu skizzieren, durch die man das Gesetz des ortho-Schutzes zu erklären suchte.

[12]) B. **36**, 1824 (1903).
[13]) A. **454**, 82 (1927).

Es ist das Verdienst von Friedrich Kehrmann[14]), das Gesetz des ortho-Schutzes zuerst erkannt zu haben. Er stellte im Jahre 1888 fest, daß die Oximierbarkeit von p-Chinonen von dem Vorhandensein von Substituenten abhängt; der Ersatz eines Oxosauerstoffs durch die Oximido-gruppe wird nämlich durch einen o-Substituenten verzögert, durch zwei o-Substituenten praktisch unmöglich gemacht. Kehrmann führte diese Gesetzmäßigkeit auf die Raumerfüllung und die chemische Natur der Substituenten zurück.

Einige Jahre später beoabchteten F. W. Küster und Stallberg[15]), daß di-o-substituierte Nitrile, wie z. B. Mesityl-cyanid, ihrer Verseifung ganz außerordentlich großen Widerstand entgegensetzen. Ferner zeigten die genannten Autoren, daß dieser Widerstand durch Eintritt einer Nitrogruppe in m-Stellung zum Cyanrest aufgehoben werden kann. Diese Feststellung war deshalb von großer Wichtigkeit, weil aus ihr hervorgeht, daß eine Reaktion durch die rein chemische Wirkung scheinbar an ihr ganz unbeteiligter Atomgruppen entscheidend beeinflußt werden kann.

Der bekannteste Fall des Gesetzes vom ortho-Schutze ist die sogenannte „Victor Meyersche Esterregel". Sie besagt, daß o-ständige Substituenten die Veresterung aromatischer Carbonsäuren durch Alkohol und Chlorwasserstoff in hohem Maße beeinträchtigen[16]). Die Erforschung dieser Verhältnisse führte Victor Meyer[17]) zu der Überzeugung, „daß die Erscheinung lediglich auf der Größe, nicht aber auf der chemischen Natur der Radicale beruhe".

Kehrmann[18]) sowohl wie Victor Meyer[19]) verwendeten als Maß für die Raumerfüllung bei einem einfachen Substituenten dessen Atomgewicht, bei einem zusammengesetzten Substituenten

---

14) Literaturübersicht: B. **41**, 4357 (1908).
15) A. **278**, 207 (1894).
16) Literaturübersicht: B. **41**, 4695, Anm. 1 (1908).
17) B. **29**, 842 (1896).
18) B. **23**, 130 f. (1890); A. **303**, 5, Fußnote 6 (1898).
19) B. **28**, 1259 f. (1895).

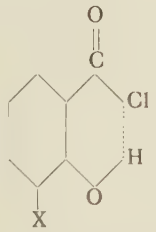
die Summe der Atomgewichte der ihn zusammensetzenden Atome. Wegscheider[20]) dagegen bezeichnete dieses Maß als unzulässig und schlug vor, statt dessen die Atomvolumina zu verwenden.

Es ist bemerkenswert, daß die Victor Meyer'sche Esterregel nicht gilt für den Umsatz carbonsaurer Silbersalze mit Jodalkylen; dieser wird durch o-Substituenten in keiner Weise gestört. Während Victor Meyer auch dieses Phänomen durch räumliche Betrachtungen zu erklären suchte, wies Wegscheider[21]) darauf hin, daß der eigentliche Grund für dieses abweichende Verhalten in der Jonenbildung zu suchen sei; hier soll direkter Austausch von Metall und Alkyl erfolgen, während bei der durch Chlorwasserstoff beschleunigten Veresterung mit Alkohol sich dieser zunächst an das Carbonyl der Carboxylgruppe anlagern soll[22]). Auch Heinrich Goldschmidt[23]) warnte vor allzuhoher Einschätzung räumlicher Einflüsse durch die originelle Äußerung, er könne nicht glauben, „daß 2 benachbarte Atomgruppen einer Reaktion ein Bein stellen".

Als für die Schutzwirkung von o-Substituenten sehr wesentliches Moment hob Richard Anschütz[24]) die Wirkung von Nebenvalenzkräften hervor. Die ersten Anfänge der von ihm entwickelten Anschauungen finden sich bei August Kekulé[25]), A. v. Baeyer[26]) und Markownikoff[27]); letzterer legte dar, daß sich in den Eigenschaften eines Atoms die Summe aller Einflüsse widerspiegle, die sämtliche andere Atome der gleichen Molekel auf dasselbe ausüben. Richard Anschütz ging nun insofern weiter, als er annahm, daß durch das Kräftespiel zwischen den Atomen einer Molekel ausgebildete Nebenbindungen den Eintritt einer Reaktion verhindern könnten. Durch diese Vorstellung sollte der Fall von o-Schutzwirkung verständlich gemacht

[20]) B. **28**, 1471 f. (1895).
[21]) a. a. O. S. 1470.
[22]) Auch Angeli hat diese Meinung vertreten; s. B. **29**, R, 591 (1896).
[23]) Z. El. Ch. **10**, 581 (1904).
[24]) A. **346**, 375 f. (1906).
[25]) A. **137**, 174 (1866).
[26]) A. Spl. **5**, 84 (1867).
[27]) A. **146**, 344 (1868); in späteren Arbeiten Markownikoff genannt.

werden, der den Hauptgegenstand meiner Arbeit darstellt, die Reaktionsträgheit der eingeklemmten Phenolgruppe substituierter Salicylsäuren. Nach R. Anschütz hat man anzunehmen, daß der zweite o-Substituent (X) eine an sich schon bestehende Nebenbindung zwischen dem Chloratom und dem Phenolwasserstoff des entstehenden substituierten Salicoylchlorides derart verstärkt, daß sie nicht mehr zu Gunsten einer weiteren Reaktion zerrissen werden kann.



In ähnlicher Weise hat v. Braun[28]) eine Nebenvalenzwirkung zwischen o-Substituenten angenommen, um merkwürdige Reaktionshemmungen zu erklären. Zu voller Ausbildung gedieh dieser Gedanke schließlich durch v. Auwers und Bullmann[29]), die das Thiele-Werner'sche Prinzip der wechselnden Valenzbeanspruchung auf das Gesamtmolekül aromatischer Verbindungen anwendeten. Nach ihnen hätte man die Affinitätsverhältnisse in unserem Falle so darzustellen, wie diese in der Zeitschr. f. angew. Chemie, Bd. 41 (1928), S. 694, Formel XIII wiedergibt; wir finden hier Verstärkung der Bindung zwischen X und dem Ring, was Verstärkung zweier Bindungen im Ring sowie der Bindung zwischen Ring und O-atom zur Folge hat. Hierdurch wird der Zusammenhalt zwischen letzterem Atom und dem H-atom gelockert, was dessen Nebenbindung an das Cl-atom verstärkt.

Die Verhältnisse werden nun noch weiter dadurch kompliziert, daß im Falle eines Reaktionseintritts, wie erwähnt, ver-

[28]) in Gemeinschaft mit Z. Arkuszewski und Z. Köhler, B. **51**, 285 (1918).
[29]) B. **59**, 2723 (1926).

schiedene Möglichkeiten gegeben sind. Es fragt sich nun, ob auch diese von ähnlichen Einflüssen abhängen wie der Eintritt der Reaktion selbst; dies ist nun in der Tat der Fall, und zwar scheint es im wesentlichen auf den elektrochemischen Charakter der Substituenten und den dadurch bedingten Aciditätsgrad des phenolischen Wasserstoffatoms anzukommen. Schon im Jahre 1870 haben dies A. Engelhardt und P. Latschinoff[30]) erkannt und sich in einer bewundernswerten Arbeit dahingehend ausgesprochen, daß saure Phenole zum Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor neigen, weniger saure dagegen Phosphorsäurederivate bilden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll dieser Satz der Kürze wegen als das „Gesetz von Engelhardt und Latschinoff" bezeichnet werden.

Hiermit sind die wichtigsten Äußerungen zu der von mir untersuchten Frage, welche sich im chemischen Schrifttum finden, angeführt. Aus ihnen ergeben sich folgende 3 Punkte, die für das Gesetz des o-Schutzes offenbar von besonderer Bedeutung sind:

1. Die Raumerfüllung eines Substituenten,
2. die chemische Natur eines Substituenten,
3. die Valenzverteilung innerhalb des Moleküls.

Bemerkenswerterweise zeigt dieses Ergebnis große Ähnlichkeit mit Ostwalds Faktorengesetz.

Vor Eintritt in die Besprechung meiner Versuchsergebnisse darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß auch Fälle bekannt geworden sind, in denen das Gesetz des ortho-Schutzes nicht gilt. In der Literatur finden sich sogar vereinzelte Beobachtungen, aus denen hervorgeht, daß o-Substituenten gelegentlich eine Reaktion beschleunigen können. Es sei hier auf die Feststellung von Victor Meyer[31]) verwiesen, daß 2 Wasserstoffatome des Mesitylens sehr leicht der Friedel-Crafts'schen Reaktion zugänglich sind. Das Mesitylen unterscheidet sich also scharf von Benzol und Tolulol, die auf diese Weise nicht in Diacetyl-Derivate über-

[30]) Z. (2) **6**, 225 f. (1870).
[31]) B. **29**, 1413 (1896).

geführt werden können. Die kernständigen Wasserstoffatome des Mesitylens werden mithin durch die benachbarten Metylgruppen aktiviert. Endlich sei in diesem Zusammenhange an eine Arbeit von E. Fischer und Giebe[32]) erinnert, die beobachteten, daß die Acetalisierung aromatischer Aldehyde durch manche o-Substituenten begünstigt wird. Eigentümlicherweise gilt diese Ausnahme jedoch nicht für 2 o-ständige Methylgruppen, woraus die Ungeklärtheit der ganzen Frage besonders deutlich hervorgeht.

Die außerordentliche Verschiedenheit der Einflüsse, die für das Gesetz des ortho-Schutzes in Betracht zu ziehen sind, ließ die Durcharbeitung eines vielseitigen Materials erwünscht erscheinen. Leider war dieser Wunsch wegen präparativer Schwierigkeiten nur unvollkommen zu erfüllen. Auch enthielt die Literatur nur wenige Angaben, die für meine Zwecke brauchbar waren.

Es wurden im ganzen 14 Phenole untersucht. Dabei verfuhr man meist so, daß das angewandte Phenol im Benzol gelöst und mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid versetzt wurde. Trat hierauf nicht von selbst eine Reaktion ein, so erhitzte man zum Sieden.

Es sei jetzt das Verhalten der Phenole gegen Phosphorpentachlorid in aller Kürze beschrieben; weiterhin sei auf die herausklappbare Tabelle am Ende der Arbeit verwiesen, die den Überblick erleichtern soll.

Nr. 1. 2-Methyl-6-chlor-phenol (1).

Das Phenol reagierte mit Phosphorpentachlorid sehr heftig; schon bei gewöhnlicher Temperatur trat lebhafte Umsetzung ein, die den neutralen Ester lieferte.

Nr. 2. 2-Methyl-4,6-dichlor-phenol (1).

Dieses Phenol zeigte insofern ein auffälliges Verhalten, als es bei Versuchen, die früher von mir ausgeführt wurden, weder mit Phosphorpentachlorid noch mit Phosphortrichlorid in Reaktion

[32]) B. **31**, 545 (1898).

zu bringeu war. Bei Kontrollversuchen, die mit einem früher nicht verwendeten Präparat von Phosphorpentachlorid angestellt wurden, trat dagegen in der Kälte Umsetzung ein. Es wurde ein substituiertes Phosphoroxychlorid erhalten, das durch Wasser leicht in die zugehörige Säure übergeführt wurde. Das bei verschiedenen Versuchen ungleichartige Verhalten des gleichen Phenols ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Qualität des angewandten Phosphorpentachlorids wechselte. Geringe Mengen von Verunreinigungen können bekanntlich als Katalysatoren wirken und ein völlig verändertes Bild ergeben[33]). Als katalytisch wirsame Verunreinigung kommt vor allem das Antimon in Frage[34]), das aus Gummischläuchen oder Gummistopfen leicht in die Reagentien hineingelangt.

Nr. 3. 2-Methyl-4,6-dibrom-phenol (1).

Dieses Phenol setzte sich ebenfalls sehr heftig mit Phosphorpentachlorid um; auch hier wurde ein substituiertes Phosphoroxychlorid erhalten, das durch Behandlung mit Wasser die entsprechende Säure ergab.

Nr. 4. 2,4-Dimethyl-6-chlor-phenol (1).

Diese Verbindung trat mit Phosphorpentachlorid sofort heftig in Reaktion. Jedoch entstand das Reaktionsprodukt in so geringer Ausbeute, daß man auf die nähere Untersuchung verzichtete.

Nr. 5. 2,4,6-Trimethyl-phenol (1) (Mesitol).

Auch dieser Körper zeigte sich ebenfalls gegen Phosphorpentachlorid sehr reaktionsfähig. Es wurde sofort Chlorwasserstoff abgespalten; als Hauptprodukt konnte das Chlormesitylen gefaßt werden.

[33]) Daß die Reaktionsfähigkeit gerade des PCl_5 in hohem Maße katalytischen Einflüssen unterliegt, hat Herr Prof. Meerwein vor einiger Zeit festgestellt. (Privatmitteilung an Herrn Privatdozenten Dr. L. Anschütz).

[34]) Vergl. hierzu: H. Meyer und R. Turmann, B. **42**, 1163 (1909). C. 1913 I, 2117.

Nr. 6. 2,6-Diäthyl-4-chlor-phenol (1).

Sehr stürmisch war die Reaktion zwischen dem 2,6-Diäthyl-4-chlorphenol (1) und Phosphorpentachlorid. Schon bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sich sofort Salzsäure ab; als Reaktionsprodukt konnte das: Tri (2,6-diäthyl-4-chlorphenyl) -phosphat isoliert werden.

Nr. 7. 2,4,6-Trichlor-phenol (1).

Das der Pikrinsäure nahestehende sym. Trichlorphenol zeigte ein völlig verschiedenes Verhalten wie diese. Bei Zimmertemperatur reagiert es langsam und liefert als Hauptreaktionsprodukt das: Di (2,4,6-trichlorphenyl) -phosphoroxychlorid.

Nr. 8. 2,4,6-Tribrom-phenol (1).

Dieses Phenol reagierte ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphorpentachlorid. Die Umsetzung war stürmisch und führte zum Tribromchlorbenzol.

Nr. 9. 2,6-Dichlor-4-methyl-phenol (1).

Die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid ist deutlich verzögert, denn erst nach einigen Sekunden spaltet sich Chlorwasserstoff ab und auch dann kann völlige Umsetzung nur durch Erwärmen erzwungen werden. Es wurde der neutrale Ester als Hauptprodukt gewonnen.

Nr. 10. 2,4,6-Trinitro-phenol- (1) (Pikrinsäure).

Nach den Angaben Pisanis[35]) reagieren Pikrinsäure und Phosphorpentachlorid erst bei erhöhter Temperatur. Dabei bildet sich Pikrylchlorid. Diese Angaben wurden von Clemm[36]) insofern eingeschränkt, als das Reaktionsprodukt noch sehr viel unzersetzte Pikrinsäure enthält. Die Höchstausbeute an Pikrylchlorid beträgt 30—40%; meine Versuche haben diesen Befund bestätigt.

[35]) Pisani, A. **92**, 326 (1854); s. auch C. r. **39**, 853; Am. **23**, 384.
[36]) Clemm, J. pr. (2) **1**, 150 (1870).

Nr. 11. 2-Methyl-6-nitro-phenol (1).

Auch hier war eine starke Reaktionsträgheit gegenüber Phosphorpentachlorid zu beobachten Erst bei längerem Erhitzen auf 80° setzte eine Umsetzung ein, deren Hauptprodukt sich bei dem Versuch einer Destillation explosionsartig zersetzte.

Nr. 12. 2,4,6-Tribrom-3-methyl-phenol (1).

Diese Substanz reagiert mit Phosphorpentachlorid erst bei höherer Temperatur. Es war hier mehrstündiges Erhitzen notwendig und auch hierbei war die Abspaltung von Chlorwasserstoff träge. Es sei hier auf das Verhalten des nicht methylierten Tribromphenols hingewiesen. Als Hauptreaktionsprodukt erhielt ich das substituierte Phosphoroxychlorid vom allgemeinen Typus:

$$[Ar.O]_2 = P\begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$$

Nr. 13. 2,4,6-Tribrom-3-nitro-phenol (1).

Bei der Vereinigung mit Phosphorpentachlorid trat erst beim Erhitzen bis zum lebhaften Sieden des Benzols eine mäßige Abspaltung von Salzsäure ein. Als Reaktionsprodukt lag ein substituiertes Phosphoroxychlorid vor, das in die zugehörige Säure übergeführt wurde.

Nr. 14. 2,4,6-Trinitro-3-methyl-phenol (1).

Bei diesem Phenol war nach mehrstündigem Stehen mit Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur keine Reaktion wahrnehmbar. Auch nach längerem Erhitzen war die Umsetzung so unvollkommen, daß mehr als 70% des Ausgangsmaterials unverändert zurückerhalten wurden.

Überblickt man die Ergebnisse, zu denen die hier beschriebenen Versuche geführt haben, so bietet sich folgendes Bild:

1) Raumerfüllung und reaktionshemmende Wirkung der Substituenten.

Zur Frage der „sterischen Hinderung" haben meine Versuche insofern einen Beitrag geliefert, als sie deutlich zeigen, daß neben räumlichen Faktoren auch noch andere Einflüsse in höherem Maße zu berücksichtigen sind, als dies bisher geschehen ist. Wesentlich für die Beurteilung dieser Verhältnisse ist vor allem, ob man die Raumerfüllung mit Kehrmann und Viktor Meyer durch Atomgewichte oder mit Wegscheider durch Atomvolumina mißt. Das erstere Verfahren steht mit den Ergebnissen meiner Versuche in schärfstem Widerspruch; denn wenn die Atomgewichte ein brauchbarer Maßstab für die Raumerfüllung wären, so sollte das Bromatom mit dem Atomgewicht 80 die Nitrogruppe mit der Atomgewichtssumme 46[37]) an reaktionshindernder Wirkung bei weitem übertreffen. Aus meinen Versuchen hat sich jedoch ergeben, daß dies nicht der Fall ist. Es fragt sich nun, ob eine bessere Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Befunden und den theoretischen Vorstellungen herbeizuführen ist, wenn man Atomvolumina als Maßstab einführt. Das ist der Fall, jedoch nur bis zu einem gewissen Grade.

Messungen, die nach H. Kopps[38]) Vorgang an aromatischen Verbindungen unter vergleichbaren[39]) Verhältnissen angestellt wurden, liefern für die Nitrogruppe ein Molekularvolumen von 29 und für das Bromatom ein Atomvolumen von 24[40]). Die Nitrogruppe beansprucht also einen größeren Raum als das Bromatom, sollte dieses also auch an reaktionshemmender Wirkung auf benachbarte Substituenten übertreffen. Einen allzugroßen

---

[37]) Daß die Nitrogruppe nicht nur mit dem Stickstoffatom sondern mit ihrem ganzen Gewicht sterisch wirkt, hat bereits V. Meyer auf Grund seiner Versuche angenommen Er hat also der Nitrogruppe eine Sonderstellung unter den Substituenten eingeräumt, bei denen nach seiner Ansicht im allgemeinen nur die Raumerfüllung des kernständigen Atoms in Rechnung zu setzen ist.

[38]) A. **96**, 319 f. (1855)

[39]) Die Messungen sind bei gleicher Tension d. h. bei Siedepunktstemperaturen ausgeführt.

[40]) Die Werte sind durch Kombination der Molekularvolumina für Nitrobenzol (124,9), Brombenzol (119,9) und Benzol (95,9) errechnet.

Unterschied sollte man mit Rücksicht auf das Zahlenverhältnis 29:24 nicht voraussehen. Nach meinen Versuchen ist ein Unterschied im erwarteten Sinn vorhanden, jedoch in unerwartet hohem Maße. Dies weist mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß hier noch weitere reaktionshemmende Faktoren zu berücksichtigen sind.

2) Chemische Natur und reaktionshemmende Wirkung der Substituenten.

Für die ungewöhnlich große Wirkung der Nitrogruppe auf die Reaktionsfähigkeit benachbarter Substituenten kann vor allem, wie bereits angedeutet ist, ihr elektrochemischer Charakter verantwortlich gemacht werden. Dieser kann sich, wie seit langer Zeit bekannt ist, auf reaktive Atomgruppen des gleichen Moleküls auswirken und deren chemisches Verhalten entscheidend beeinflussen. Engelhardt und Latschinoff setzen auf Grund vergleichender Betrachtungen eine Nitrogruppe in dieser Hinsicht drei Bromatomen gleich. Nach der von diesen Forschern erkannten Gesetzmäßigkeit ist der Verlauf, den die Umsetzung von Phenolen mit Phosphorpentachlorid nimmt, durch das Vorhandensein von Nitrogruppen entscheidend bestimmt. Die Möglichkeit von Reaktionshemmungen haben Engelhardt und Latschinoff nicht berücksichtigt; sie suchen vielmehr vor allem zu deuten, warum Phenole mit negativen Substituenten bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid verschiedenartige Reaktionsprodukte liefern. Es lassen sich jedoch die von ihnen geäußerten Vorstellungen auch auf Behinderungserscheinungen ausdehnen; denn es ist sehr wohl denkbar, daß die Acidifizierung von Phenolen die Einwirkung des sauren Phosphorpentachlorides erschwert. Wenn wirklich derartigen Einflüssen eine besondere Bedeutung zukäme, so sollte man erwarten, daß bei halogenierten Phenolen Reaktionshemmungen, wenn auch in geringerem Ausmaße, zu beobachten seien.

Dies scheint nun nach meinen, allerdings nur qualitativen, Feststellungen im allgemeinen nicht[41]) der Fall zu sein. Die

[41]) Von den ursprünglich am 2,4-Dichlor-6-methylphenol (1) beobachteten, nicht reproduzierbaren Reaktionshemmungen ist hier abgesehen.

untersuchten Phenole, die Chlor oder Brom im Kern tragen, reagierten nämlich teils schon bei Zimmertemperatur sehr lebhaft mit Phosphorpentachlorid. Dieser Befund ist umso auffallender, als bei anderen Körperklassen die reaktionshemmende Wirkung o-ständiger Halogenatome recht erheblich ist. Wir kommen daher zu dem Schluß, daß noch weitere bisher nicht erörterte Umstände bei der in Rede stehenden Umsetzung eine Rolle spielen.

3) Die Valenzverteilung innerhalb des Moleküls und ihre Bedeutung für die Reaktionsfähigkeit der Phenolgruppe.

Die von R. Anschütz, v. Braun, v. Auwers und ihren Mitarbeitern an großem Versuchsmaterial abgeleiteten Vorstellungen von der reaktionshemmenden Wirkung von Nebenvalenzen haben in neuerer Zeit durch die Chemie der organischen Molekülverbindungen eine Stütze erhalten. Es ist kaum zu bezweifeln, daß derartige Einflüsse auch hier wirksam sind, doch läßt sich nur schwer entscheiden, ob reaktionshemmende Wirkungen nur durch Nebenvalenzbindungen bedingt sind. Studien an Reaktionshemmungen, die von o-Substituenten ausgehen, dürften hier kaum zum Ziele führen. Die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Atome oder Atomgruppen muß zwar viel höhere Beträge erreichen, als dies auf größere Entfernung hin innerhalb des Moleküls möglich ist. Anderseits erscheint eine Trennung der verschiedenartigen sich überlagernden Einflüsse kaum möglich. Man wird daher weiter kommen, wenn man betrachtet, wie sich die erörterten Verhältnisse an p- und m- substituierten Benzolderivaten auswirken.

Die Einführung eines p-ständigen Chloratoms in das 2-Chlor-6-methyl-phenol (1) hat z. B. die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe nicht in merklicher Weise beeinflußt. Doch reagierte Methylpikrinsäure noch schwerer mit PCl_5 als Pikrinsäure selbst. Eine ganz außerordentlich große Wirkung hatte jedoch die Einführung eines m-ständigen Substituenten in das Tribromphenol. Während letztere Verbindung nämlich schon bei Zimmertemperatur mit Phosphorpentachlorid reagiert, setzen sich Methyl- und

Nitro-Tribromphenol erst bei 80° mit diesem Reagens um. Von räumlichen Verhältnissen kann diese Hemmungserscheinung offenbar nicht herrühren. Da sie sowohl von der negativen Nitrogruppe wie vom positiven Methyl hervorgebracht wird, so scheint auch der elektrochemische Charakter der Substituenten ohne Bedeutung. Hiernach kommt also die durch den m- Substituenten veranlaßte Valenzverteilung innerhalb des Moleküls als Ursache für die beobachtete Reaktionshemmung in Frage. In welcher Weise sich die hier anzunehmenden Nebenvalenzkräfte auswirken, erscheint schwer angebbar. Daß in der Tat hier sehr verwickelte Verhältnisse vorliegen, zeigen Fälle, in denen m- Substituenten nicht reaktionshemmend sondern -beschleunigend wirken. Den ersten Fall dieser Art haben Küster und Stallberg[42]) mitgeteilt, die beobachteten, daß die Verseifung des Mesitylcyanids sich glatt vollzieht, wenn 1 oder 2 Nitrogruppen in m-Stellung eingeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß noch weiteres Material gesammelt werden muß, damit das von mir untersuchte Problem restlos gelöst werden kann.

Auch das Verhalten di-o-substituierter Phenole gegenüber Phosphortrichlorid wurde in verschiedenen Fällen geprüft. Die Veranlassung hierzu gaben die auffallenden Beobachtungen, die R. Anschütz und Mitarbeiter an o-Oxybezoesäuren mit eingeklemmter Phenolgruppe gemacht hatten. Bei diesen Verbindungen ist nämlich der o-Schutz zwar gegenüber Phosphorpentachlorid wirksam, nicht aber gegenüber Phosphortrichlorid. Dieser Befund läßt sich durch die verschiedene Raumerfüllung des zur Anwendung gelangenden Phosphorchlorides erklären. Man kann z. B. annnehmen, daß die o-Substituenten zwar der kleineren Molekel des Phosphortrichlorids, nicht aber der größeren des Phosphorpentachlorids ein Herantreten an die Phenolgruppe gestatten. Durch meine Versuche sollte festgestellt werden, ob die di-o-substituierten Phenole sich analog verhalten.

Das ist nun nicht der Fall; die gegenüber PCl_5 festgestellten Hemmungserscheinungen treten auch bei Anwendung von PCl_3 auf.

[42]) A. 278, 207 (1894).

II. Salicylsäure und Phosphorpentachlorid.

Zur Erklärung des Geseßes vom ortho-Schuß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Oxybenzoesäuren mit eingeklemmtem Phenolhydroxyl ist es von grundlegender Bedeutung, ob PCl_5 auf Salicylsäure wirklich in der von Ludwig Anschüß[43]) angenommenen Weise einwirkt:

G. $C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OPCl_4\end{cases} + HCl$

H. $C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OPCl_4\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}(1)\ COCl\\(2)\ OPOCl_2\end{cases} + HCl.$

Aus welchen Gründen das Eintreten der unter G formulierten Reaktion anzunehmen ist, wurde bereits oben eingehend dargelegt. In ähnlicher Weise sollte nun auch Gleichung H experimentell sicher gestellt oder doch wenigstens wahrscheinlich gemacht werden. Es schien ausgeschlossen, die sicher höchst unbeständige Verbindung $C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OPCl_4\end{cases}$ zu isolieren, um zu prüfen, ob die Substituenten sich wirklich in der angenommenen Weise umzuseßen vermögen. Man versuchte daher, die intramolekular jedenfalls spontan einseßende Wechselwirkung zwischen der Carboxylgruppe und der Gruppe -$OPCl_4$, die in Gleichung H dargestellt ist, extramolekular verlaufen zu lassen.

K. $\begin{matrix}C_6H_5COOH\\+\\C_6H_5OPCl_4\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5COCl\\+\\C_6H_5OPOCl_2\end{matrix} + HCl$

Es war also zu prüfen, ob Benzoesäure und Phenoxylphosphortetrachlorid, das Richard Anschüß und W. O. Emery[44]) aufgefunden haben, unter Bildung von Benzoylchlorid und Phenoxylphosphoroxychlorid[45]) miteinander reagieren.

Der Versuch lieferte in der Tat in reichlicher Menge Benzoylchlorid, statt des erwarteten Phenoxylphosphoroxychlorides entstand jedoch Phenylbenzoat und Phosphoroxychlorid. Dieser

[43]) A. **439**, 271 (1924).
[44]) A. **239**, 312 (1887).
[45]) A. **253**, 110 (1889).

Befund erinnert sehr an die von Ludwig Anschütz[46]) beschriebene Umsetzung von Benzoesäure und Phenoxylphosphordichlorid.

Es fragt sich nun, welchem Umstand das bei der Reaktion auftretende Phenylbenzoat seine Enstehung verdankt. Die nächstliegende Erklärung für den hier beschriebenen Versuch bestände in der Annahme, daß die nach Gleichung K zu erwartenden Reaktionsprodukte im Sinne folgender Gleichung miteinander reagieren:

L. $C_6H_5COCl + C_6H_5OPOCl_2 = C_6H_5COOC_6H_5 + POCl_3$.

Diese Annahme konnte jedoch experimentell ausgeschlossen werden.

Als weitere Möglichkeit ergäbe sich eine Umsetzung zwischen unangegriffener Benzoesäure und dem zunächst nach Gleichung K entstandenen Phenoxylphosphoroxychlorid nach folgendem Schema:

M. a) $C_6H_5COOH + C_6H_5OPOCl_2 = C_6H_5COCl + C_6H_5OPO_2 + HCl$[47]).

M. b) $C_6H_5COOH + C_6H_5OPO_2 = C_6H_5COOC_6H_5 + HPO_3$.

Zur Bildung von Phosphoroxychlorid könnte es dann durch Einwirkung der nach M b entstandenen Metaphosphorsäure auf den unveränderten Anteil der ursprünglich angewandten Reaktionskomponente kommen:

N. $2\,C_6H_5OPCl_4 + HPO_3 = 2\,C_6H_5OPOCl_2 + POCl_3 + HCl$;

Diese Reaktion wäre völlig analog der von Geuther[48]) festgestellten Einwirkung von PCl_5 auf HPO_3:

O. $2\,PCl_5 + HPO_3 = 3\,POCl_3 + HCl$.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sicher Nebenreaktionen den Ablauf der angenommenen Umsetzung beeinträchtigen. Dies erscheint verständlich, wenn man berücksichtigt, daß 2 Atomgruppen sich sehr wohl anders verhalten können, wenn sie in getrennten Molekülen und nicht in ein und demselben Molekül

[46]) A. **439**, 274 (1924).

[47]) Ich überzeugte mich davon, daß aus Benzoesäure und Phenoxylphosphoroxychlorid in der Tat Benzoylchlorid erhalten werden kann. Phenyl-metaphosphat wurde bei dem Versuch nicht beobachtet.

[48]) J. pr. (2) **8**, 359; J. B. 1873, 226.

vorhanden sind. Das Auftreten von Phenylbenzoat und Phosphoroxychlorid ist also mit den Vorstellungen vereinbar, die zu dem hier beschriebenen Versuch geführt haben. Die Bildung des zu erwartenden Benzoylchlorides spricht dafür, daß die Reaktion zwischen Salicylsäure und Phosphorpentachlorid in der von L. Anschütz angenommenen Weise verläuft.

III. Salze der Amidobenzoesäuren und Thionylchlorid.

Bei dem eingangs hervorgehobenen analogen Verhalten der Salicylsäure und Anthranilsäure gegenüber Phosphorpentachlorid, erschien es möglich, daß Thionylchlorid ebenfalls auf beide Säuren in gleicher Weise einwirkt. Da Wolffenstein[49]) gezeigt hat, daß Thionylchlorid die Salicylsäure in ihr Chlorid verwandelt, so konnte die Anthranilsäure möglicherweise auf diesem Wege ebenfalls in ihr bisher unbekanntes Chlorid übergeführt werden. Glatter als die Anthranilsäure selbst versprach jedoch eines ihrer Salze zu reagieren, denn Kopetschni und Karczag[50]) haben gezeigt, daß Natriumoxybenzoate sich durch Thionylchlorid mit sehr guten Ausbeuten in die zugehörigen Säurechloride umwandeln lassen. Es zeigte sich jedoch, daß sowohl das Natriumanthranilat wie Bariumanthranilat für die beabsichtigten Umsetzungen ungeeignet sind.

W. Smith Denham und Hilda Woodhouse[51]) haben ihrerseits festgestellt, daß ganz allgemein aus Silbersalzen der Carbonsäuren und zweifach-molekularen Mengen Thionylchlorid Säurechloride erhalten werden können.

Es war aber zu berücksichtigen, daß die Amidogruppe der Anthranilsäure wegen ihres basischen Charakters voraussichtlich zur Umsetzung mit Thionylchlorid weit mehr neigen würde, als dies bei der phenolischen Hydroxylgruppe der Salicylsäure der Fall ist.

In welcher Weise Thionylchlorid auf organische Amine ein-

---

[49]) D. R. P. 284161; C 1915 I, 1290.
[50]) B. **47**, 235 (1914); s. auch R. Anschütz A. **442**, 38 (1925).
[51]) Journ. Chem. Soc. Lond, **103**, 1861 (1913); C. 1914 I, 360.

wirkt, hat vor längerer Zeit Michaelis[52]) festgestellt. Die Reaktion verläuft im allgemeinen unter Bildung von Thionylaminen im Sinne folgender Gleichung:

P. $$R.NH_2 + Cl_2 : SO = R.N{=}S{=}O + 2\,HCl.$$

Eine Ausnahme hiervon macht die m-Amidobenzoesäure, wie gleichfalls Michaelis[53]) beobachtet hat. Er nimmt an, daß die Bildung einer Thionylamidoverbindung bei der Amidobenzoesäure durch die saure Natur der Carboxylgruppe verhindert wird.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu beweisen, ließ Michaelis Thionylchlorid auf m-Amidobenzoesäureester einwirken und erhielt dabei in der Tat die erwartete Thionylamidoverbindung.

Aus dem Gesagten ergeben sich 2 Möglichkeiten für die Umsetzung von Silberanthranilat mit Thionylchlorid:

1. Entweder setzt die Reaktion bei der -COOAg-gruppe ein:

Q. $$C_6H_4\begin{matrix}(1)\ COOAg\\(2)\ NH_2\end{matrix} + SOCl_2 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}(1)\ COCl\\(2)\ NH_2.\end{matrix}$$

Nach den Erfahrungen von Michaelis war damit zu rechnen, daß die Reaktion über diese Phase nicht hinaus gelangen würde infolge des acidifizierenden Einflusses, welchen die COCl-gruppe auf die Amidogruppe ausübt.

2. Oder aber die Umsetzung greift zunächst an der Amidogruppe an:

R $$C_6H_4\begin{matrix}(1)\ COOAg\\(2)\ NH_2\end{matrix} + SOCl_2 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}(1)\ COOAg\\(2)\ N\ S\ O\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Als zweite Reaktionsstufe war dann die unter S veranschaulichte Umsetzung zu erwarten, da die —COOAg-gruppe ähnlich wie die von Michaelis[54]) untersuchte Estergruppe eine sehr viel geringere elektrochemische Wirkung auf die Amidogruppe ausüben dürfte als die Carboxylgruppe und die Chlorcarbonylgruppe:

[52]) A. 274, 173 (1893).
[53]) A. 274, 247 (1893).
[54]) A. 274, 247 (1893).

S. $C_6H_4 \begin{cases} (1)\ COOAg \\ (2)\ N{=}SO \end{cases} + SOCl_2 = C_6H_4 \begin{cases} (1)\ COCl \\ (2)\ N{=}SO \end{cases} + AgCl + SO_2.$

Der Versuch hat gezeigt, daß aus Silberanthranilat und Thionylchlorid das o-Thionylamido-benzoylchlorid entsteht; unter der Voraussetzung, daß die Annahmen von Michaelis[55]) zutreffen und sich von dem Ester der m-Amidobenzoesäure auf das Silbersalz der Anthranilsäure übertragen lassen, wird also die Reaktion im Sinne der Gleichungen R und S verlaufen, wodurch die zweite der hier erörterten Möglichkeiten verwirklicht worden wäre.

Man sollte dann auch erwarten, daß m-amidobenzoesaures Silber ebenfalls bei der Einwirkung von Thionylchlorid die entsprechende Thionylamidoverbindung liefern würde. Das Experiment führte nun zu dem überraschenden Ergebnis, daß dies nicht der Fall ist.

Man übertrug nun die Versuche in die p-Reihe, wo man die gleichen Verhältnisse antraf wie bei der Anthranilsäure.

o- und p-amidobenzoesaures Silber und Thionylchlorid liefern also Thionylamidoverbindungen, m-Amidobenzoesäure geht dagegen bei der Reaktion lediglich in Anhydride über.

Die Versuche führten mithin zur Feststellung eines weitgehenden Unterschiedes im Verhalten analoger Benzolderivate, der m-Reihe einerseits, der o- und p-Reihe anderseits.

---

[55]) l. c.

Beschreibung der Versuche.

I. Di-ortho-substituierte Phenole und Phosphorpentachlorid.

a) Allgemeine Methoden.

b) Spezielles:

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf:

Nr. 1. 2-Methyl-6-chlor-phenol (1).
Nr. 2. 2-Methyl-4,6-dichlor-phenol (1).
Nr. 3. 2-Methyl-4,6-dibrom-phenol (1).
Nr. 4. 2,4-Dimethyl-6-chlor-phenol (1).
Nr. 5. Mesitol.
Nr. 6. 2,6-Diäthyl-4-chlor-phenol (1).
Nr. 7. 2,4,6-Trichlor-phenol (1).
Nr. 8. 2,4,6-Tribrom-phenol (1).

Anhang: Phosphortrichlorid und 2,4,6-Tribrom-phenol (1).

Nr. 9. 2,6-Dichlor-4-methyl-phenol (1).
Nr. 10. Pikrinsäure.

Anhang: Phosphortrichlorid und Pikrinsäure.

Nr. 11. 2-Methyl-6-nitro-phenol (1).

Anhang: Phosphortrichlorid und 2-Methyl-6-nitro-phenol (1).

Nr. 12. 2,4,6-Tribrom-3-methyl-phenol (1).
Nr. 13. 2,4,6-Tribrom-3-nitro-phenol (1).
Nr. 14. 2,4,6-Trinitro-3-methyl-phenol (1).

II. Salicylsäure und Phosphorpentachlorid.

Nr. 15. Phenoxylphosphortetrachlorid und Benzoesäure.
Nr. 16. Phenoxylphosphoroxychlorid und Benzoylchlorid.
Nr. 17. „ „ „ Benzoesäure.
Nr. 18. Phenoxylphosphortetrachlorid und Metaphosphorsäure.

III. Salze der Amidobenzoesäuren und Thionylchlorid.

a) Salze der Anthranilsäure und Thionylchlorid.

Nr. 19. Natriumanthranilat.
Nr. 20. Bariumanthranilat.

Nr. 21. Schwermetallanthranilate (Silber- u. Bleisalz).
1. Darstellung von o-Thionylamido-benzoyl-chlorid.
2. Eigenschaften dieser Verbindung.

b) Bleisalz der p-Amidobenzoesäure und Thionylchlorid.
Nr. 22. Darstellung von p-Thionylamido-benzoylchlorid.

c) Bleisalz der m-Amidobenzoesäure und Thionylchlorid.

a) Allgemeine Methoden.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden nach Möglichkeit unter gleichen Arbeitsbedingungen ausgeführt. In der Regel löste ich 1/10 Mol des zu untersuchenden Phenols in 50 ccm trocknem Benzol auf und gab die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß zu 1/10 Mol fein gepulverten Phosphorpentachlorids[56]) hinzu. Kam die Reaktion nicht von selbst in Gang, wurde der Ansatz unter Rückfluß bis zum Siedepunkt des Benzols erhitzt. Die Reaktionstemperatur wurde durch ein in das Benzol eintauchendes Thermometer bestimmt. Den Fortgang der Umsetzung verfolgte man durch Bestimmung des entwickelten Chlorwasserstoffs; dabei bediente man sich der von R. Anschütz angewandten Methode, das Gas mit Wasser zu absorbieren und dessen Gewichtszunahme zu bestimmen.

b) Spezielles.

Nr. 1.

2-Methyl-6-chlor-phenol (1) und Phosphorpentachlorid.

Das Phenol wurde nach der im D. R. P. 256345 (Friedlaender, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 11, 191; C. 1913 I, 866) beschriebenen Methode dargestellt. Sein Siedepunkt lag bei 186°—189°*). 14,2 g des Phenols (1/10 Mol) wurden in 50 ccm

[56]) Das benutzte Phosphorpentachlorid war von der Firma Kahlbaum bezogen.

*) Nach den Angaben der Literatur Kp. 185°.

Benzol gelöst. Die völlig klare Lösung gibt man zu 1/10 Mol, 20,8 g, fein gepulvertem Phosphorpentachlorid hinzu. Es setzt sofort eine stürmische Reaktion ein und Salzsäuregas entweicht in Strömen. Nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung wird auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Benzols erwärmt. Wenn keine Salzsäure mehr entweicht, läßt man erkalten; es scheidet sich eine schwach gelb gefärbte, kristalline Substanz ab, die man abnutscht und zur Vernichtung noch etwa anhaftenden Phosphorpentachlorids mit Wasser schüttelt; dabei bilden sich trübe ölige Tropfen, die bei starkem Abkühlen erstarren. Die erstarrte feste Masse wird auf Ton abgepreßt; bei Zugabe von Äther entsteht augenblicklich ein fein kristallines Pulver, weiße Täfelchen; Fp. 157° nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol. Die Substanz ist luftbeständig und erweist sich nach Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen als Tri(2-methyl-6-chlor-phenyl)-phosphat.

0,0974 g Subst.: 0,0899 g AgCl, 0,0223 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{21}H_{18}O_4Cl_3P$: Ber. Cl 22,55 P 6,58
Gef. Cl 22,83 P 6,38.

0,1198 g Subst.: 0,1076 g AgCl.
$C_{21}H_{18}O_4Cl_3P$: Ber. Cl 22,55
Gef. Cl 22,21.

Mol.-Gewichtsbestimmungen nach K. Rast:
I. P = 0,2102 g Campher, p = 0,0226 g Subst. Δ = 8,5°
II. P = 0,1332 g „ p = 0,0183 g „ Δ = 10,5°.
$C_{21}H_{18}O_4Cl_3P$: Ber. M. G. 471,5
Gef. „ „ I. 505,9 II. 523.

Nr. 2.

2-Methyl-4,6-dichlor-phenol(1) u. Phosphorpentachlorid.

Das Phenol wird in guter Ausbeute erhalten nach der Vorschrift von C. Martini[57]). Bei den weiter zurückliegenden Ver-

[57]) G. 29 II, 60 (1899). C. 1899 II, 649.

suchen wurden verwandt: 8 g Phenol in 50 ccm Benzol und 9,4 g Phosphorpentachlorid. In der im allgemeinen Teil geschilderten Weise ließ ich die klare Lösung des Phenols zu dem Phosphorpentachlorid hinzulaufen. Auch nach 14-stündigem Stehen trat keine Reaktion ein. Erhitzen bis zum Sieden des Benzols hatte ebenfalls keinen Erfolg. Selbst inniges Verreiben der beiden Komponenten in der Reibschale hatte keine Salzsäureentwicklung zur Folge.

Wie schon oben erwähnt wurde, führte ein neuer Versuch zu einem anderen Ergebnis: 9 g Phenol wurden in 25 ccm Benzol gelöst; die Lösung gab man zu 10,4 g PCl_5 hinzu. Sofort, schon bei gewöhnlicher Temperatur, setzte heftige Reaktion ein, die von lebhafter Salzsäureentwicklung begleitet war. Nach Beendigung der ersten Einwirkung erwärmte ich das Gemisch im Wasserbad, bis das Lösungsmittel stark siedete. Nach Ablauf der Umsetzung wurde die klare, aus 2 Schichten bestehende Mischung vom Benzol befreit. Der Rückstand war eine grünliche klare ölige Flüssigkeit, die bei 11 mm Druck bei 126^0-140^0 überging (Bad 220^0). In Kältemischung erstarrte sie zu langen durchsichtigen Nadeln. Da das Produkt sehr luftempfindlich war, handelte es sich um ein substituiertes Phosphoroxychlorid. Man schüttelte es mit Wasser im Scheidetrichter durch, um das Produkt in die zugehörige Hydroxylverbindung überzuführen, die der Untersuchung besser zugänglich ist. Man nahm sodann mit Aether auf; nach Verdampfen des Aethers hinterblieb eine weiße, feste Masse, die 2-mal aus Alkohol umkristallisiert wurde. Mikroskopisch kleine, büschelförmig gruppierte Nadeln, die bei 245^0—246^0 unter Zersetzung schmelzen. Wie aus den Analysen hervorging, stellte die erhaltene Verbindung die Di(2-methyl-4,6-dichlor-phenyl)-phosphorsäure dar.

I. 0,1125 g Subst.: 0,1562 g AgCl, 0,0296 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 0,1070 g Subst.: 0,0294 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{14}H_{11}O_4Cl_4P$: Ber. Cl 34,09 P 7,46

Gef. Cl 34,34 P I. 7,33, II. 7,65.

Nr. 3.

2-Methyl-4,6-dibrom-phenol (1) u. Phosphorpentachlorid.

13,3 g Phenol[58]) (Fp. 56°) wurden in 25 ccm Benzol gelöst. Die klare Lösung gab man zu 10,4 g PCl_5 (1/20 Mol). Sofort trat eine stürmische Reaktion ein. Nach Beendigung derselben wurde im Wasserbad bis zum lebhaften Sieden des Benzols erhitzt. Nach 5stündigem Erhitzen hatten sich 2 klare Schichten gebildet. Nach Vertreiben des Lösungsmittels hinterblieb als Rückstand eine klare ölige Flüssigkeit von rötlicher Farbe. Kp. unter 16 mm Druck bei 160° bis 170° (Bad 230°). Das höchst wasserempfindliche Produkt wurde durch Schütteln mit Wasser in ein beständiges Derivat der Diphenylphosphorsäure übergeführt. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und hinterblieb nach Verjagen des Aethers als weiße feste Substanz, die nach Abpressen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert wurde. Fp. unter Zersetzung bei 190°–192°.

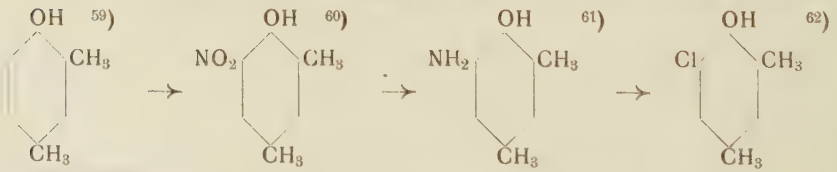
Es ist die Di(2-methyl-4,6-dibrom-phenyl)-phosphorsäure entstanden.

0,0970 g Subst.: 0,1224 g AgBr, 0,0180 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{14}H_{11}O_4Br_4P$: Ber. Br 53,8 P 5,22
Gef. Br 53,7 P 5,17.

Nr. 4. 2,4-Dimethyl-6-chlor-phenol (1) und Phosphorpentachlorid.

Das Phenol war nach folgendem Verfahren erhalten worden:



[58]) Darstellung; Zincke und Hedenström A. **350**, 273, 275 (1906).
[59]) Von Herrn Geh.-Rat v. Auwers erhalten, wofür ihm bestens gedankt sei.
[60]) Hodgkinson und Limpach, Soc. **63**, 105 (1893); J. **1893**, 1187.
[61]) Francke A. **296**, 200 (1897).
[62]) B. **46**, 798 (1913).

0,5 g Phenol wurden in 2 ccm Benzol gelöst; die Lösung gab man in der beschriebenen Weise zu 0,65 g Phosphorpentachlorid hinzu. Sofort trat bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaktion ein. Die Reaktion wurde durch Erwärmen zu Ende gebracht, bis keine Salzsäure mehr entwich. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter 11 mm Druck ging bei 110^0—115^0 (Innentemperatur) eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit über. Leider reichte diese zur näheren Untersuchung nicht aus. Die große Luftempfindlichkeit der Substanz deutet darauf hin, daß ein Chlorid einer arylierten Phosphorsäure vorliegt, möglicherweise:

$$[Ar \cdot O]_2 = P\begin{cases} O \\ Cl. \end{cases}$$

Nr 5. Mesitol und Phosphorpentachlorid.

8 g Mesitol[63]) wurden in etwa 30 ccm Benzol gelöst; die Lösung vereinigte man mit 12 g Phosphorpentachlorid. Sofort setzte eine lebhafte Salzsäureabspaltung ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wurde. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei ging im wesentlichen eine phosphorfreie Flüssigkeit über, die unter 18 mm Druck zwischen 40^0 und 55^0 siedete. Es war Chlormesitylen entstanden, das durch Überführung in das charakteristische Dinitrochlormesitylen nach Fittig und Hoogewerff[64]) identifiziert wurde. Die Nitrierung erfolgte durch rauchende Salpetersäure. Das erhaltene Produkt schmolz nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 176^0—177^0 (Fp. nach den Angaben der Literatur: 178^0—179^0).

---

[63]) Herr Geh.-Rat v. Auwers hatte die Güte, mir das zu diesem Versuch nötige Mesitol zur Verfügung zu stellen, wofür ihm auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

[64]) A. **150**, 323 (1869).

Nr. 6. 2,6-Diäthyl-4-chlor-phenol (1) und Phosphorpentachlorid.

18,4 g des Phenols[65]) (1/10 Mol.), Fp. 31°, löste ich in 50 ccm Benzol auf und gab die klare Lösung zu 20,8 g PCl_5 (1/10 Mol). Sofort setzte eine heftige Reaktion ein, die unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure verlief. Im kochenden Wasserbad wurde die Reaktion zu Ende geführt. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wurde das Lösungsmittel verjagt und der klare Rückstand mit Wasser verrieben. Das Öl, das sich dabei ausschied, wurde nach Zusatz von wässrigem Alkohol fest. Weiße Prismen, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Aether bei 117° schmolzen. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung zeigen, daß das Tri-(2,6-diäthyl-4-chlorphenyl)-phosphat entstanden ist:

0,1134 g Subst.: 0,0803 g AgCl.
0,1498 g Subst.: 0,1124 g AgCl, 0,0269 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{30}H_{36}O_4Cl_3P$: Ber. Cl 17,8 P 5,19
Gef. Cl 17,51 18,5 P 5,00.
P = 0,1085 g Campher, p = 0,0167 g Subst., $\Delta = 10{,}5°$.
$C_{30}H_{36}O_4Cl_3P$: Ber. M. G. 597.
Gef. „ „ 586.

Nr. 7. 2,4,6-Trichlor-phenol (1) und Phosphorpentachlorid.

20 g Trichlorphenol[66]) (1/10 Mol), Fp. 67°, schlämmt man in 50 ccm Benzol auf und gibt zu dieser Mischung 1/10 Mol = 20,8 g Phosphorpentachlorid. Nach einigen Sekunden tritt leichte Reaktion ein. Diese wird durch Erwärmen im kochenden Wasserbad zu Ende geführt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Benzol verjagt; der Rückstand erstarrt nach einigem Kratzen zu Kristallen, die nach scharfem Absaugen aus Benzol

[65]) Dargestellt von Frl. cand. chem. L. Koch und Herrn cand. chem. F. Bergmann nach Vorschrift von v. Auwers und G. Wittig, B. **57**, 1274 (1924).
[66]) Darstellung: Laurent, A. **43**, 209 (1843).

umkristallisiert werden. Die Substanz läßt sich auf dem Wasserbad trocknen und ist recht luftbeständig. Fp. $126^0 - 129^0$. Die neue Verbindung ist das Di-(2,4,6-trichlor-phenyl)-phosphoroxychlorid.

0,1865 g Subst.: 0,2056 g CO_2, 0,0194 g H_2O.
0,2099 g Subst.: 0,4432 g AgCl.
0,1407 g Subst.: 0,0341 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_4O_3Cl_7P$: Ber. C 30,3 H 0,9 Cl 52,2 P 6,5
Gef. C 30,1 H 1,2 Cl 52,2 P 6,8.
I. P = 0,1097 g Campher, p = 0,0090 g Subst., $\Delta = 6,5^0$.
II. P = 0,2178 g Campher, p = 0,0163 g Subst., $\Delta = 6,5^0$.
$C_{12}H_4O_3Cl_7P$: Ber. M. G. 475
Gef. „ „ I. 505, II. 461.

Nr. 8. 2,4,6-Tribrom-phenol(1) und Phosphorpentachlorid.

16,5 g Tribromphenol[67]) (1/20 Mol), Fp. 95^0, wurden in 25 ccm Benzol gelöst. Die Lösung gab man zu 10,4 g Phosphorpentachlorid. Sofort entwickelte sich lebhaft Salzsäuregas. Die Reaktion überlies man einige Stunden sich selbst, destillierte dann das Lösungsmittel ab, und kristallisierte den hinterbliebenen kristallinen Rückstand aus Alkohol um; Fp. 91^0. Die Verbindung war phosphorfrei und stellte demnach das 2,4,6-Tribrom-1-chlorbenzol[68]) dar, wie sich aus ihrem Schmelzpunkt ergab.

Anhang.

Ein Versuch, bei dem die Wirkung von Phosphortrichlorid auf Tribromphenol geprüft werden sollte, führte ebenfalls zu einer lebhaften Umsetzung, die bereits bei Zimmertemperatur begann. Da der Versuch nur orientierenden Charakter besaß, unterblieb die Aufarbeitung. Nach den Angaben der Literatur sind die Chloride des Phosphors noch nicht mit dem symmetrischen Tribromphenol in Reaktion gebracht worden.

---

[67]) Darstellung: Körner, A. **137**, 208 (1866).
[68]) A. **215**, 113 (1882); J. pr. (2) **27**, 115 (1883); Am. **31**, 374 (1904); C. 1904 I, 1408.

Nr. 9. 2,6-Dichlor-4-methyl-phenol(1) und Phosphorpentachlorid.

8,8 g Phenol[*]) (Fp. 38°), löste man in 25 ccm Benzol und gab die klare Lösung zu 10,4 g Phosphorpentachlorid. Nach 5—6 Sekunden setzte lebhafte Entwicklung von Salzsäure ein, die schon nach 2 Minuten beendet war. Um die Umsetzung zu vervollständigen, erwärmte man längere Zeit auf dem Wasserbad. Der Rückstand im Kolben, der nach Vertreiben des Benzols hinterblieb, konnte im Vakuum nicht destilliert werden. Deshalb schüttelte man mit Wasser durch und gab Aether hinzu. Nach einiger Zeit schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt und mit eiskaltem Aether gewaschen wurden. Die erhaltene Substanz kristallisierte in sternförmigen Aggregaten und zersetzte sich oberhalb 250° unter Dunkelfärbung. Es hatte sich das Tri(2,6-dichlor-4-methyl-phenyl)-phosphat gebildet.

0,0856 g Subst.: 0,1280 g AgCl.
0,0057 g Subst.: 0,0130 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{21}H_{15}O_4Cl_6P$: Ber. Cl 37,01 P 5,40
Gef. Cl 36,99 P 5,51

Nr. 10. Pikrinsäure und Phosphorpentachlorid.

Die Pikrinsäure, die sich im Benzol nur wenig löst, wurde in Suspension auf ihr Verhalten gegenüber Phosphorpentachlorid geprüft. $\frac{1}{10}$ Mol Pikrinsäure wurde in 25 ccm Benzol aufgeschlämmt und zu $\frac{1}{10}$ Mol Phosphorpentachlorid gegeben. Auch nach mehrstündigem Stehen war keine Umsetzung wahrnehmbar. Im Wasserbad wurde darauf hin erwärmt, bis bei einer Temperatur von 68° (Badtemperatur 75°) leichte Umsetzung begann. Das Gemisch färbte sich tiefrot und es bildete sich eine klare Lösung. Die Abspaltung von Salzsäure ließ nach kurzer Zeit nach. Nach Verjagen des Benzols versuchte ich vergeblich die Destillation eines Teiles des Rückstandes unter vermindertem

[*]) Darstellung: O. 26 II. 401. C. 1897 I. 38. B. 16. 1899 (1883).

Druck. Unter 17 mm Druck bei 72° (Bad 212°) wurde die Destillation abgebrochen, da im Kolben Zersetzung eintrat.

Der Rest des oben erhaltenen Rückstandes erstarrte nach Stehen in Eis kristallin. Das rotbraun gefärbte Rohprodukt wurde unter Zusatz von Tierkohle 3-mal aus Aether unter Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol umkristallisiert. Ich erhielt Nadeln, die bräunlich gefärbt waren. Fp. 116°; Mischschmelzpunkt mit reiner Pikrinsäure (Fp. 122,5°) lag bei 116°. Die geringen Spuren an Verunreinigungen lassen sich nur schwer beseitigen; doch genügt der Schmelzpunkt als Beweis für die Identität mit reiner Pikrinsäure, wofür auch folgende Analyse spricht:

0,0781 g Subst.: 12,7 ccm N (14°, 755 mm).

$C_6H_3O_7N_3$ = Pikrinsäure: Ber. N 18,35

Gef. N 18,85.

Um eine bessere Berührung der Pikrinsäurekristalle mit Phosphorpentachlorid zu erreichen, wurde der Versuch gemacht, für das Phosphorpentachlorid ein Lösungsmittel zu finden. Im Dioxan-1,4 [70]) wurde ein gutes Lösungsmittel gefunden; 2 g Phosphorpentachlorid wurden mit 20 ccm Dioxan vereinigt. Bei diesem Lösungsvorgang trat sofort Erwärmung bis auf 40° ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad auf 70° trat völlige Lösung ein. Die Selbsterwärmung zeigt, daß zwischen Dioxan und Phosphorpentachlorid eine Verbindung entstanden war. Noch mehr wird dieses bewiesen durch die völlig veränderten Eigenschaften, die das Phosphorpentachlorid in diesem Medium annimmt. Benzoesäure, Zusatz von Wasser bewirkten keinerlei Reaktion, sebst nicht beim Erwärmen auf 90°. Die Additionsverbindung zwischen Dioxan und Phosphorpentachlorid, die durch den Oxoniumcharakter der Sauerstoffatome im Dioxan zu erklären ist, erweist sich somit als sehr stabil.

Anhang.

12 g Pikrinsäure wurden mit 35 g Phosphortrichlorid versetzt. Weder nach mehrstündigem Stehen noch beim Erhitzen auf dem

[70]) Näheres über Dioxan bei L. Anschütz u. W. Broeker B. 59, 2844 (1926).

Wasserbad trat eine Reaktion ein. Selbst Zusatz von Xylol und Erhitzen bis auf 140° führte zu keiner Reaktion. Das Xylol und Phosphortrichlorid wurden abdestilliert; es hinterblieb ein kristalliner Rückstand, der aus Methylalkohol umkristallisiert bei 121° schmolz. Mischschmelzpunkt mit Pikrinsäure lag bei 121°. Es waren gelblich-braune Plättchen.

Nr. 11. 2-Methyl-6-nitro-phenol (1) und Phosphorpentachlorid.

15,3 g des Phenols[71]) wurden 50 ccm Benzol gelöst. Die Lösung wurde mit 21 g Phosphorpentachlorid vereinigt. Erst beim Erwärmen auf 80° trat langsam Abspaltung von Salzsäure ein. Das Gemisch färbte sich dabei blutrot. Nach dem Verjagen des Benzols versuchte man den Rückstand im Hochvakuum zu destillieren. Unter 0,0012 mm Druck ging bei 60° eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit über, die bald zu gelben Nadeln erstarrte. Weiteres Erhitzen führte schon nach kurzer Zeit zur Zersetzung des Kolbeninhaltes. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 67°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Ausgangsmaterial (Fp. 69°) lag bei 68°. Somit ist das in der Überschrift genannte Phenol unverändert zurückgewonnen worden. Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast:

P = 0,1875 g Campher, p = 0,0158 g Subst., $\Delta = 19{,}5°$.

$C_7H_7O_3N$: Ber. M. G. 153

Gef. „ „ 172,8.

Anhang.

Ein Versuch, das Phenol mit Phosphortrichlorid umzusetzen, verlief gleichfalls negativ. Nach Verjagen des Phosphortrichlorids wurde das Ausgangsphenol unverändert zurückgewonnen, das nach Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 68° schmolz.

[71]) Darstellung: B. **14**, 568 (1881). A. **224**, 175 (1884).

Nr. 12. 2,4,6-Tribrom-3-methyl-phenol (1) und Phosphorpentachlorid.

Es wurden 17,3 g des Phenols [72]) ($^1/_{20}$ Mol) in 25 ccm Benzol gelöst. Die Lösung vereinigte man mit $^1/_{20}$ Mol (10,4 g) Phosphorpentachlorid. Erst nach mehrstündigem Stehen erfolgte geringfügige Salzsäureentwicklung. Um die Reaktion in Gang zu bringen, wurde im Wasserbad erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Das Lösungsmittel wurde verjagt und der Rückstand, der nicht destilliert werden konnte, in Aether gelöst. Die aetherische Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit, worauf der Rückstand schaumig erstarrte. Nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator (gefüllt mit P_2O_5) wurde der Rückstand spröde und ließ sich leicht pulvern. Die recht luftempfindliche Substanz erwies sich als: Di(2,4,6-tribrom-3-methyl-phenyl)-phosphoroxychlorid.

0,1725 g Substanz: 0,2843 g (AgCl + AgBr).
$C_{14}H_8O_3ClBr_6P$: Ber. 0,2845 g (AgCl + AgBr).
0,3063 g Substanz: 0,4979 g (AgCl + AgBr), 0,0382 g $Mg_2P_2O_7$
$C_{14}H_8O_3ClBr_6P$: Ber. 0,5052 g (AgCl + AgBr), 0,0443 g $Mg_2P_2O_7$
$C_{14}H_8O_3ClBr_6P$: Gef. P 3,5 Ber. P 4,03.

Nr. 13. 2,4,6-Tribrom-3-nitro-phenol (1) und Phosphorpentachlorid.

18,8 g des Phenols [73]) (Fp. 87° – 88°) wurden in 25 ccm Benzol gelöst. Zu der rötlich gefärbten Lösung gab man 10,4 g Phosphorpentachlorid. Nach 12-stündigem Stehen war keine Umsetzung eingetreten. Beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Benzols spaltete sich langsam Salzsäure ab, doch war die Reaktion sehr zögernd. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein rötlich gefärbtes Öl, das sich unter Abspaltung von Salzsäure leicht mit Wasser umsetzte. Der feste Körper, der sich dabei ausschied, wurde mit Benzol gut gewaschen und nahm völlig weiße Farbe an. Fp. zwischen 240° – 250°. Wahrscheinlich hatte sich gebildet: Di(2,4,6-tribrom-3-nitro-phenyl)-phosphorsäure.

[72]) Darstellung: J. pr. (2) **39**, 59.
[73]) Darstellung: B. **18**, 614, (1885).

Nr. 14. 2,4,6-Trinitro-3-methyl-phenol(1) und Phosphorpentachlorid.

12 g Methylpikrinsäure[74]) (Fp. 108°), die in Benzol wenig löslich ist, wurden in 75 ccm dieses Lösungsmittels aufgeschlämmt. Zu dieser Mischung gab ich 10,4 g Phosphorpentachlorid. Nach mehrstündigem Stehen war das Reaktionsgemisch noch völlig unverändert. Beim Erwärmen auf 70° trat leichte Abspaltung von Salzsäure ein. Das Gemisch färbte sich dabei tiefrot. Nach dem Vertreiben des Benzols hinterblieb bei guter Kühlung ein brauner fester Rückstand. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle konnte ich die Substanz rein gewinnen. Sie erwies sich als das Ausgangsmaterial, Fp. 107°, Mischschmelzpunkt mit reiner Methylpikrinsäure lag bei 108°. Ausbeute: 8,3 g = 70%.

II. Salicylsäure und Phosphorpentachlorid.

Nr. 15. Phenoxylphosphortetrachlorid und Benzoesäure.

40 g Phenoxylphosphortetrachlorid[75]) wurden in absolut benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Benzoesäure (18 g) versetzt. Beim Erwärmen war eine heftige Reaktion zu beobachten, nach deren Beendigung das Lösungsmittel und das Phosphoroxychlorid abdestilliert wurden. Den Rückstand unterwarf man der Hochvakuumdestillation.

Fraktion I.	$Kp._{0,0769}$	45° (Innentemperatur)	88° (Bad).
	$Kp._{0,0625}$	51° (Innentemperatur)	113° (Bad).
Fraktion II.	$Kp._{2}$	58° (Innentemperatur)	150° (Bad).
	$Kp._{0,0081}$	70° (Innentemperatur)	174° (Bad).
Fraktion III.	$Kp._{0,009}$	110° (Innentemperatur)	186° (Bad).

Fraktion I bestand im wesentlichen aus Benzoylchlorid; Fraktion II fiel in so geringer Menge an, daß von einer näheren Untersuchung abgesehen wurde; Fraktion III erstarrte beim Erkalten und erwies sich als Phenylbenzoat; denn sie schmolz

[74]) Darstellung: A. 128, 165 (1863).
[75]) Darstellung nach R. Anschütz: A. 239, 310, 312 (1887).

nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol für sich und mit einem Vergleichspräparat gemischt bei 68° – 69°.

Nr. 16. Phenoxylphosphoroxychlorid und Benzoylchlorid.

34 g Phenoxylphosphoroxychlorid[76]) wurden mit 23 g Benzoylchlorid 5 Stunden lang im Ölbade auf 150° erhitzt; dabei war keine Umsetzung zu beobachten. Durch Destillation unter vermindertem Druck konnte nachgewiesen werden, daß die beiden Ausgangsstoffe unverändert zurückgewonnen wurden.

Nr. 17. Phenoxylphosphoroxychlorid und Benzoesäure.

45 g Phenoxylphosphoroxychlorid wurden mit 26 g Benzoesäure im Ölbad auf 140° – 160° erhitzt. Dabei trat keinerlei Reaktion ein. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging Fraktion I. unter 15 mm bei 93° über, Fraktion II. unter 11 – 10 mm bei 124° – 128° (Ölbad 211° – 253°). Letztere Fraktion bestand aus dem Ausgangsmaterial Phenoxylphosphoroxychlorid. Fraktion I. wurde erneut destilliert (bei gewöhnlichem Druck). Der Siedepunkt von 180° - 195° und das Verhalten der Verbindung bewiesen, daß Benzoylchlorid vorlag. Der im Destillierkolben hinterbliebene Rückstand bildete eine schmierige schwarze Masse, in der sich Phenylmetaphosphat[77]) hätte vorfinden müssen (s. Seite 22, Gleichung Ma). Es gelang jedoch nicht, aus dem Rückstand eine wohldefinierte Verbindung zu isolieren.

Nr. 18. Phenoxylphosphortetrachlorid und Metaphosphorsäure.

Im Ölbad erhitzte ich 3 g entwässerter Metaphosphorsäure (Kahlbaum) mit 20 g Phenoxylphosphortetrachlorid. Es trat bald Verflüssigung des Gemisches ein. Bei etwa 180° (Ölbad)

[76]) Darstellung nach R. Anschütz: A. **253**, 110 (1889).

[77]) Über aliphatische Metaphosphorsäureester s.: Langheld: B. **43**, 1857 (1910); B. **44**, 2076 (1911); Strecker, B. **57**, 1364 (1924).

wurde lebhaft Salzsäure abgespalten. Das Gemisch wurde dünnflüssig und dann schaumig. Die nach Gleichung J (siehe Seite 7) zu erwartenden Reaktionsprodukte hätten bei der anschließend vorgenommenen Destillation unter vermindertem Druck beobachtet werden müssen. Es gingen jedoch nur ganz untergeordnete Anteile des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck unzersetzt über.

III. Salze der Amidobenzoesäuren und Thionylchlorid.

a. Salze der Anthranilsäure:

Nr. 19. Thionylchlorid und Natriumanthranilat.

100 g Anthranilsäure löste man unter Erwärmen in 200 ccm Wasser, das 29 g festes Ätznatron enthielt. Als alles gelöst war, wurde eingedampft und das auskristallisierende Salz erst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschrank getrocknet. Eine Probe des Salzes wurde mit einer Mischung von $K_2Cr_2O_7 + PbCrO_4$ (1 : 10) verbrannt:

0,1609 g Subst.: 11,3 ccm N (16,5°, 755 mm).

$\underbrace{C_7H_6O_2NNa \cdot H_2O}_{C_7H_8O_3NNa}$: Ber. N 7,9 Gef. N 8,03.

Es wurde weiter entwässert, indem das Salz im Trockenschrank bis auf 200° erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur machte sich aber Zersetzung unter Verfärbung bemerkbar. Das Salz wurde schließlich in einer Trockenpistole bei 12 mm Druck, bei der Temperatur des siedenden Xylols 7 Stunden lang erhitzt.

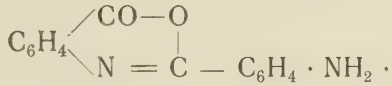
0,2143 g Subst.: 15,9 ccm N (20,5°, 750 mm).

$\underbrace{C_7H_6O_2NNa \cdot H_2O}_{C_7H_8O_3NNa}$: Ber. N 7,9 Gef. N 8,26.

Die Analysen zeigen also, daß das Natriumsalz 1 Mol Kristallwasser sehr fest gebunden enthält.

Bevor der Kristallwassergehalt des Natriumanthranilats erkannt war, wurde das Salz mit Thionylchlorid umgesetzt. Wegen des Interesses, das die hierbei erhaltenen Reaktions-

produkte verdienen, soll kurz über diesen Versuch berichtet werden: 40 g getrocknetes Natriumanthranilat wurden in ätherischer Suspension mit gereinigtem[78]) Thionylchlorid (33 g) vereinigt und das Gemisch auf dem Wasserbade 2 Stunden auf 60° erwärmt. Hierbei schied sich eine gelbe Substanz ab, von der unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt wurde. Das Filtrat lieferte nach dem Verjagen des Äthers eine kristallisierte Substanz, vom Schmelzpunkt 160°. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften handelte es sich um das von G. Schroeter[79]) aufgefundene Anthranoylanthranilsäureanhydrid:



Nach den Angaben der Literatur liegt der Schmelzpunkt bei 162°.

Der Inhalt der Nutsche wurde mit warmem Wasser gut geschüttelt, um die löslichen Salze zu entfernen. Nach kräftigem Absaugen blieb auf dem Filter ein gelbes amorphes Produkt zurück, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 136° – 139° schmolz.

0,1325 g Subst.: 0,3425 g CO_2, 0,0516 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$: Ber. C 70,56 H 4,23

Gef. C 70,5 H 4,35.

0,1274 g Subst.: 11,9 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$: Ber. N 11,76 Gef. N 10,67.

P = 0,0941 g Campher, p = 0,0091 g Subst., $\Delta = 14°$.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$: Ber. M. G. 238, Gef. M. G. 276.

Auf Grund der wiedergegebenen Daten ist die bei 136°-139° schmelzende Substanz isomer mit dem Anthranoylanthranilsäureanhydrid von G. Schroeter[80]). Auch in seinen Reaktionen schloß es sich dieser Substanz an. Das Vorhandensein einer freien Amidogruppe war durch Salzbildung und Diazotierung nachweisbar.

---

[78]) Reinigung des Thionychlorids: C. 1913 I, 2117.
[79]) B. **40**, 1610 (1907); A. **367**, 129 (1907).
[80]) A. **367**, 129 (1907).

Salzbildung.

In die benzolische Lösung wurde Salzsäuregas eingeleitet. Unter Entfärbung der Substanz bildete sich ein Clorhydrat, das durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge sofort wieder in das gelbe Produkt überging.

Diazotierung.

Die Verbindung vom Fp. 136° – 139° wurde in gleicher Weise diazotiert und mit Phenol gekuppelt, wie das G. Schroeter für sein Anthranoylanthranilsäureanhydrid angegeben hat. Es wurde dabei ein gelblich-roter Farbstoff erhalten, der etwas dunkler war, als der von Schroeter[81]) beschriebene und zum Vergleich von mir bereitete Azokörper.

Über die Ursache der beobachteten Isomerie läßt sich nichts Bestimmtes aussagen.

Nr. 20. Bariumanthranilat.

Nachdem sich ergeben hatte, daß das Natriumanthranilat sein Kristallwasser zu zäh festhält, als daß es für die beabsichtigte Reaktion in Frage käme, sollte der Versuch mit dem Bariumsalz der Anthranilsäure durchgeführt werden. Dieses Salz wurde nach der von Hübner und Petermann[82]) gegebenen Vorschrift durch Umsetzung von schwefelsaurer Anthranilsäure mit Bariumcarbonat gewonnen. Wie nachstehende Analysen zeigen, ist das Bariumsalz wegen seines Gehaltes an einem Mol Kristallwasser zum Umsatz mit Thionylchlorid ebenso ungeeignet wie das Natriumanthranilat.

0,3821 g Subst.: 0,2077 g $BaSO_4$.

$\underline{C_{14}H_{12}O_4N_2Ba \cdot H_2O}$: Ber. Ba 32,14 Gef. Ba 31,99.
$C_{14}H_{14}O_5N_2Ba$.

Nach 5-stündigem Trocknen im Trockenschrank auf 130°:

0,4010 g Subst.: 0,2207 g $BaSO_4$.

$\underline{C_{14}H_{12}O_4N_2Ba \cdot H_2O}$: Ber. Ba 32,14 Gef. Ba 32,38.
$C_{14}H_{14}O_5N_2Ba$.

[81]) A. 367, 132 (1907).
[82]) A. 149, 137 (1869).

Nach Umkristallisieren aus absolutem Alkohol:

0,1357 g Subst.: 0,0734 g $BaSO_4$ ·

$\underbrace{C_{14}H_{12}O_4N_2Ba \cdot H_2O}_{C_{14}H_{14}O_5N_2Ba}$: Ber. Ba 32,1 Gef. Ba 31,82.

Nr. 21. Schwermetallsalze (Silber- u. Bleisalz) der Anthranilsäure.

Da Silbersalze meist kein Kristallwasser enthalten, bereitete ich nach Hübner und Petermann[83]) das Silberanthranilat. Es wurde durch Ausfällen einer heißen Lösung des Bariumsalzes in Wasser durch Silbernitrat gewonnen. Es stellte ein staubfeines Pulver von silberglänzender Farbe dar.

0,3297 g Subst.: 0,1929 g AgCl.

$C_7H_6O_2NAg$: Ber. Ag 44,25 Gef. Ag 44,03.

Das Silbersalz ist somit frei von Kristallwasser.

1) Darstellung von o-Thionylamido-benzoylchlorid.

20 g Silberanthranilat wurden in soviel absolutem Aether aufgeschlämmt[84]), daß ein sehr dünnflüssiger Brei entstand. Unter ständigem Durchschütteln ließ man zu dieser Suspension eine Lösung von 25 g[85]) reinem Thionylchlorid in absolutem Aether zulaufen und erwärmte auf dem Wasserbad 3—4 Stunden lang auf 60^0-70^0. Voraussetzung für das Gelingen des Versuches ist absoluter Ausschluß von Feuchtigkeit. Nach Aufhören der Gasentwicklung ließ man erkalten und saugte sehr schnell ab. Auf der Nutsche hinterblieb ein weißes Pulver, das aus Silberchlorid und höher molekularen Anhydriden bestand, die sich bei Zusatz von Wasser tief gelb färbten. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Aether und überschüssigem Thionylchlorid befreit.

[83]) A. 149, 137 (1869).

[84]) Mit gleich gutem Erfolg ließ sich auch das billigere Bleisalz der Anthranilsäure verwenden. Grau-weißes Pulver, das kein Kristallwasser enthält; A. 149, 138 (1869).

[85]) Nur bei Anwendung der zweifachmolekularen Menge von $SOCl_2$ wurde das Thionylamido-derivat erhalten. Die daneben entstehenden festen Substanzen (Anthranilide) bilden das ausschließliche Reaktionsprodukt, wenn äquimolekulare Mengen der Komponenten zur Anwendung gelangen.

Bei dieser Operation wurde zum Schluß durch Eintauchen in warmes Wasser gelinde erwärmt. Es blieb eine braune Lösung zurück, die sofort unter vermindertem Druck destilliert wurde. $Kp._{13}$ 122^0 - 130^0 (Bad 177^0). Das Destillat bildete eine gelbe, etwas grünstichige Flüssigkeit, die in Eis zu leuchtend gelben Nadeln erstarrte. Fp. $34^0 - 35^0$. Die Ausbeute aus 20 g Silbersalz betrug etwa 7,3 g reines Produkt.

0,1294 g Subst.: 0,1985 g CO_2, 0,0289 g H_2O.
$C_7H_4O_2NClS$: Ber. C 41,7 H 2,0
Gef. C 41,8 H 2,5.

0,1653 g Subst.: 10,7 ccm N (21^0, 752 mm).
$C_7H_4O_2NClS$: Ber. N 6,95 Gef. N 7,24.

0,2057 g Subst.: 0,2410 g $BaSO_4$.
$C_7H_4O_2NClS$: Ber. S 15,9 Gef. S 16,0.

0,2231 g Subst.: 0,1606 g AgCl.
$C_7H_4O_2NClS$: Ber. Cl 17,6 Gef. Cl 17,8.

2) Eigenschaften dieser Verbindung.

Die Verbindung ist äußerst wasserempfindlich. Luftfeuchtigkeit spaltet sofort SO_2 – Gas ab; dabei gehen die Kristalle in amorphe, gelbe Produkte über, die gegen Wasser völlig beständig sind.

Mit Methylalkohol reagierte das Produkt sehr heftig. Zur Untersuchung des entstehenden Reaktionsproduktes wurde das o-Thionylamido-benzoylchlorid in ätherischer Lösung mit Methylalkohol umgesetzt. Dabei schied sich nach einigem Stehen ein weißer flockiger Niederschlag aus, der sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht löste. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast war nicht ausführbar, da selbst in schmelzendem Campher die Substanz unlöslich war. Eine Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1322 g Subst.: 0,2635 g CO_2, 0,0620 g H_2O.
Gef. C 54,36 H 5,24.

Über die Natur der erhaltenen Verbindung läßt sich auf Grund

dieser Daten nichts Bestimmtes aussagen. Von einer weiteren Untersuchung wurde abgesehen.

1 g o-Thionylamido-benzoylchlorid wurde in absolutem Aether gelöst; die Lösung gab man zu 1,3 g p-Toluidin hinzu. Unter Erwärmen bildete sich ein dicker Brei, der tüchtig durchgeschüttelt wurde. Nach scharfem Absaugen hinterblieb auf der Nutsche p-Toluidin-chlorhydrat, während das Filtrat nach Verdampfen des Aethers einen rötlichen festen Rückstand bildete, der zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde und bei 150°—151° schmolz. Die erhaltenen weichen, glänzenden Kristallplättchen stellten nach Bildung und Schmelzpunkt das zuerst von Mehner[86]) beschriebene p-Toluidid der Anthranilsäure dar.

b. Bleisalz der p-Amidobenzoesäure und Thionylchlorid.

Nr. 22. Darstellung von p-Thionylamido-benzoylchlorid.

Das Bleisalz der p-Amidobenzoesäure wurde aus der freien p-Amidobenzoesäure[87]) in der gleichen Weise gewonnen wie das Bleisalz der Anthranilsäure.

25 g des Bleisalzes[88]) wurden mit 25 g Thionylchlorid in absolutem Aether in der oben beschriebenen Weise umgesetzt. Die Aufarbeitung geschah ebenfalls wie bei der oben beschriebenen o-Thionylamidoverbindung. Nach dem Absaugen des Reaktionsgemisches blieb als Filtrat eine geringe Menge einer klaren, braunen Flüssigkeit zurück, die sich unter vemindertem Druck destillieren ließ. $Kp._{12}$ 70°—80° (Bad 165°).

0,1874 g Subst.: 0,1331 g AgCl, 0,2158 g $BaSO_4$.
$C_7H_4O_2NClS$: Ber. Cl 17,6 S 15,9
Gef. Cl 17,57 S 15,8.

0,0995 g Subst.: 0,1524 g CO_2, 0,0262 g H_2O.
$C_7H_4O_2NClS$: Ber. C 41,7 H 2,0
Gef. C 41,77 H 2,9.

[86]) J. pr. (2) **63**, 284, (1901)
[87]) Geschenk der J. G. Farbenindustrie A. G., wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.
[88]) A. **139**, 16 (1866).

c. Bleisalz der m-Amidobenzoesäure und Thionylchlorid.

Aus der freien m-Amidobenzoesäure [89]) wurde nach Vorschrift von Hübner und Petermann [90]) das Bleisalz der m-Amidobenzoesäure hergestellt. Es wurden wie bei der Darstellung der p-Verbindung des Thionylamido-benzoylchlorids 25 g Bleisalz der m-Amidobenzoesäure mit 25 g Thionylchlorid in Reaktion gebracht. Der Versuch wurde wie bei der Darstellung der o- und p-Verbindung durchgeführt, lieferte jedoch keine Thionylamidoverbindung. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Es hinterblieben nur schwach gelb gefärbte Produkte, die völlig indifferent waren. Erhitzen auf 245° führte zu keinem Schmelzen, dagegen trat Dunkelfärbung ein.

[89]) Geschenk der J. G. Farbenindustrie A. G., wofür herzlichst gedankt sei.
[90]) A. **147**, 269 (1868).

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg vom November 1925 bis Juli 1927 ausgeführt. Herrn Privatdozenten Dr. Ludwig Anschütz, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine dauernde, stets interessierte Anteilnahme und Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. von Auwers für das Wohlwollen, das er mir stets entgegen gebracht hat, und die vielseitige Hilfe in den Zeiten der wirtschaftlichen Not, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 31. Oktober 1902 wurde ich, Ludwig Wilhelm Hermann Boedeker, zu Höchst am Main geboren als Sohn des Chemikers Dr. phil. Hermann Boedeker und seiner Ehefrau Marie, geb. Eyring. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1909 ab besuchte ich die Vorschule des Städtischen Gymnasiums meiner Vaterstadt, Ostern 1912 wurde ich in die Sexta des genannten Gymnasiums aufgenommen. Als nach dem Tode meines Vaters im Mai 1917 unser Wohnsitz nach Bad Homburg v. d. H. verlegt wurde, trat ich Ostern 1918 in die Obersekunda des dort befindlichen Staatlichen Kaiserin-Friedrich-Gymnasiums ein. Ostern 1921 verließ ich diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife. Vom Sommersemester 1921 ab bis Ende Sommersemester 1927 studierte ich an der Universität Marburg Chemie. Das erste Verbandsexamen bestand ich im Juli 1923, das zweite im Oktober 1925. Seit Oktober 1927 bin ich im Chemischen Institut der Forstl. Hochschule zu Hann.-Münden tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: v. Auwers, Brackmann, Busch, Krollpfeiffer, Neumann, Reißert, Schaefer, Stengel, Strecker, Thiel, Wedekind, Weigel, Wittig, Ziegler.

Ihnen allen bin ich für die vielseitige Anregung, die ich durch ihren Unterricht in den verschiedensten Wissenszweigen erhalten habe, zu Dank verpflichtet.